

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2001 (01.11.2001)

PCT

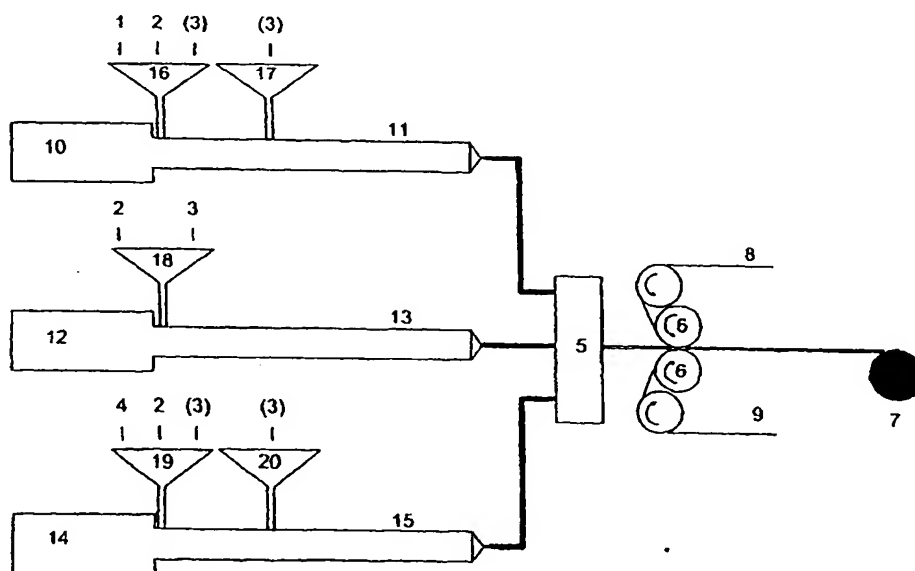
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/82403 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 10/40 (72) Erfinder: ZIMMERMANN, Reiner; Wendenstr. 11, 99734 Nordhausen (DE). SIURY, Kerstin; Stollberger Str. 6, 99734 Nordhausen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04540
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 2001 (20.04.2001) (74) Anwalt: DOST, Wolfgang; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, 81679 München (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) Angaben zur Priorität: 100 20 031.1 22. April 2000 (22.04.2000) DE
- (71) Anmelder und
(72) Erfinder: WINTERBERG, Franz, W. [DE/DE]; Obertor 5, 99768 Ilfeld (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RECHARGEABLE LITHIUM-POLYMER BATTERIES AND A BATTERY PRODUCED ACCORDING TO SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WIEDERAUFLADBAREN LITHIUM-POLYMER-BATTERIEN UN DAMIT HERGESTELLTE BATTERIE



(57) Abstract: The invention relates to a rechargeable lithium-polymer battery, characterized by the following construction: a collector film (8, 9); a cathode active substance (15) which contains a transition metal oxide capable of intercalation as the active component, a conducting additive and a polymer which has been swelled in a supporting electrolyte solution; a polymer-gel electrolyte (13) consisting of polymers that have been swelled in a supporting electrolyte solution; an anode active substance (11) which contains a material capable of intercalation as the active component and a polymer that has been swelled in a supporting electrolyte solution; and a collector film (8, 9).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/82403 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Eine wiederaufladbare Lithium-Polymer-Batterie ist gekennzeichnet durch folgenden Aufbau: eine Kollektorfolie (8, 9); eine Kathodenaktivmasse (15), die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Übergangsmetalloxid, einen Leitzusatz und ein in Leitsalzlösung gequollenes Polymeres enthält; ein Polymer-Gel-Elektrolyt (13) aus in Leitsalzlösung gequollenem Polymeren; eine Anodenaktivmasse (11), die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Material und ein in Leitsalzlösung gequollenes Polymeres enthält; und eine Kollektorfolie (8, 9).

Verfahren zur Herstellung von wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien und
damit hergestellte Batterie

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien, die aus einer zusammengesetzten Anode, einem Polymer-Gel-Elektrolyt und einer zusammengesetzten Kathode bestehen, wobei die Aktivmaterialien der Elektroden aus Interkalationsgraphit (Anode) bzw. einem Lithium-Übergangsmetalloxid (Kathode) bestehen, sowie die damit hergestellte Batterie. Diese Batterieart ist aufgrund ihrer elektrischen Parameter, wie der hohen Energiedichte und einem verminderten Sicherheitsrisiko, in Vergleich zu Batterien die metallisches Lithium enthalten, für die Anwender von großem Interesse.

15

Eine wiederaufladbare Lithiumbatterie besteht im wesentlichen aus zwei Einlageungselektroden, zwischen denen sich das Lithiumion durch einen Elektrolyten bewegt. Für die Kathode kommen hierbei vor allem Übergangsmetalloxide wie LiCoO_2 , LiNiO_2 oder LiMn_2O_4 zum Einsatz. Für die Anode wird im allgemeinen Interkalationsgraphit verwendet. Der Elektrolyt besteht aus aprotischen organischen Lösungsmitteln, wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC), und einem Leitsalz, wie

20

25

Bei den bekannten Verfahren werden die Aktivmaterialien der Elektroden auf entsprechende Kollektorfolien unter Verwendung eines Trägerlösungsmittels schichtförmig aufgebracht. Nach Entfernung des Trägerlösungsmittels werden die

beschichteten Kollektorfolien dann, getrennt durch eine poröse Separatorfolie, zur Batterie gewickelt. Die poröse Separatorfolie besteht z.B. aus Polyethylen oder Polypropylen und dient bei Gebrauch zur Aufnahme des flüssigen Elektrolyten, der den ionischen Kontakt herstellt.

5

Es ist auch bekannt, feste Elektrolyte aus einem Polymeren, z.B. Polyethylenoxid, und einem Leitsalz herzustellen. Die festen Polymerelektrolyte haben aber den Nachteil, das sie erst bei Temperaturen oberhalb von 60°C akzeptable Leitfähigkeiten aufweisen. Um mit der Batterie einen breiten Temperaturbereich abzudecken, ist es notwendig, eine Modifizierung der Polymerelektrolyte vorzunehmen, z.B. durch den Einsatz von Weichmacherlösungsmitteln, wie EC, PC, DEC oder DMC.

10

Bekannt ist auch der Einsatz von Poly[vinylidendifluorid-hexafluorpropylen] (VDF-HFP-Copolymer) als Polymermatrix in Polymer-Gel-Elektrolyten (Feuillade und Perch in J. Appl. Electrochem. 5, 63-69, 1975) für ein Li/CuS-System. Ein Nachteil der dort beschriebenen Verfahrensweise besteht jedoch darin, daß sowohl die Polymermatrix für den Elektrolyt als auch die positive Elektrode zunächst mit Hilfe eines Trägerlösungsmittels präpariert werden müssen und erst anschließend und nach Entfernung des Trägerlösungsmittels eine Imprägnierung mit einer NH_4ClO_4 -Lösung in PC erfolgt.

20

In Patenten von Bell Communications Research, Inc. (US-A-5 192 629, US-A-5 296 318, US-A-5 456 000) wurde dieses Prinzip aufgegriffen und für das 4 V-System C/Elektrolyt/ LiMn_2O_4 einer sogenannten PLion™ Batterie modifiziert. Das Verfahren beruht ebenfalls auf der Beschichtung mittels eines Trägerlösungsmittels und- nach Entfernung des Lösungsmittels- dem anschließenden Imprägnieren mit der Leitsalzlösung.

25

Das Patent DE 34 85 832 T2 von Cook et al. (entspricht EP 0 145 498 B1 und US-A-4 818 643) betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymer-Gel-

30

- 3 -

Elektrolyten und einer Kathode ohne Verwendung eines Trägerlösungsmittels. Beide Komponenten werden über eine Düse in Folienform extrudiert. Nachteile dieses Verfahrens bestehen jedoch in der Verwendung von Polyethylenoxid, einer mechanisch nicht stabilen Polymermatrix für die Herstellung des Polymer-Gel-Elektrolyten, und der Notwendigkeit von mehreren Verfahrensschritten, um den
5 Gel-Elektrolyt, unter Verwendung einer Leitsalzlösung als "Weichmacher", herzustellen.

Bekannt ist auch aus US-A-5 725 822 die kontinuierliche Herstellung von Elektrodenmaterialien. Es handelt sich jedoch hierbei um ein Polymer-Elektrolyt-System, das als Polymermatrix reine Polymere wie Polyacrylnitril (PAN); Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) vorsieht.
10

Verfahren zur Herstellung eines Polymerelektrolyten und dessen Beschichtung auf eine vorher präparierte Anode sind in den US-A-5 348 824 und 5 593 462 beschrieben. Hierbei handelt es sich nicht um einen Polymer-Gel-Elektrolyten, sondern um einen klassischen Polymer-Elektrolyt, der neben der Polymermatrix lediglich ein Leitsalz, aber keinen Gelbildner enthält.
15

Das Patent JP 10 172 573 betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Anode mit Interkalationsgraphit. Als Bindemittel dient ein Polymerblend aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polymethymethacrylat (PMMA). Hier fungiert die Polymermatrix lediglich als Bindemittel für das Aktivmaterial der negativen Elektrode, und diese Elektrode wird mit einem flüssigen aprotischen Elektrolyt imprägniert.
20 Es handelt sich somit nicht um eine Lithium-Polymer-Batterie mit einem Polymer-Gel-Elektrolyten, sondern um eine herkömmliche Lithium-Ionen-Batterie mit flüssigem Elektrolyt.
25

Bei den bekannten Verfahren, die unter Verwendung eines Trägerlösungsmittels arbeiten, wird nach der Herstellung der aktiven Schichten oder Filme das Trägerlösungsmittel wieder entfernt. Die gewickelte Batterie wird bis zu ihrem
30

Gebrauch in inaktivem Zustand gehalten. Zur Aktivierung wird sie in eine Elektrolytlösung getaucht, wobei sich die durch das Austreiben des Lösungsmittels gebildeten Kavitäten mit dem flüssigen Elektrolyt füllen. Erst dann ist die Batterie gebrauchsfertig.

5

Eine Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, daß auf die Verwendung von Trägerlösungsmitteln gänzlich verzichtet wird, wobei für den Polymer-Gel-Elektrolyt ein Polymeres Verwendung findet, daß in dem Lösungsmittel der Leitsalzlösung quellbar ist. Darüber hinaus wird erfindungsgemäß die wiederaufladbare Lithium-Polymer-Batterie so hergestellt, daß in allen Komponenten ein mit Leitsalzlösung gequollenes Polymeres vorliegt, so daß die Batterie sofort gebrauchsfähig ist und eine spätere Imprägnierung mit Elektrolyt, wie bei den bekannten Verfahren, entbehrlich ist.

15

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur trägerlösungsmittelfreien Herstellung von wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- eine Kathodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Übergangsmetalloxid, eine Leitsalzlösung, einen Leitzusatz und ein in der Leitsalzlösung quellfähiges Polymeres enthält,
 - eine Anodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Material, eine Leitsalzlösung und ein in der Leitsalzlösung quellfähiges Polymeres enthält, und
 - ein Polymer-Gel-Elektrolyt, der eine Leitsalzlösung und ein in der Leitsalzlösung quellfähiges Polymeres enthält,
- durch Vermischen der jeweiligen Komponenten separat hergestellt werden,
- die drei Massenschichten für die Anode, den Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode dann zusammengeführt und
 - die Anode, der Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode auf Kollektorfolien laminiert werden.

- 5 -

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung eine wiederaufladbare Lithium-Polymer-Batterie, gekennzeichnet durch folgenden Aufbau:

- eine Kollektorfolie
- 5 - eine Kathodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Übergangsmetalloxid, einen Leitzusatz und ein in Leitsalzlösung gequollenes Polymeres enthält,
- ein Polymer-Gel-Elektrolyt aus in Leitsalzlösung gequollenem Polymeren,
- eine Anodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges
- 10 Material und ein in Leitsalzlösung gequollenes Polymeres enthält, und
- eine Kollektorfolie.

Herkömmliche Lithium-Ionen-Batterien zeichnen sich dadurch aus, daß die Elektroden durch Beschichtung unter Verwendung eines Trägerlösungsmittels erhalten werden, und die ionische Leitfähigkeit dadurch gewährleistet wird, daß die beim

15 späteren Verdampfen des Trägerlösungsmittels entstehenden Kavitäten mit einer Leitsalzlösung gefüllt werden. Die beiden Elektroden werden elektronisch durch ein porösen Separator voneinander getrennt, der aus einem nichtquellbaren Polymeren, wie Polyethylen oder Polypropylen, besteht.

20

Die nach dem Verfahren der Bell Communications Research Inc. hergestellten Lithium-Polymer-Batterien enthalten ebenfalls Elektroden, die nach dem oben beschriebenen Trägerlösungsmittel-Verfahren erhalten werden. Als Separator dient ein Polymeres, das zunächst mit einem Weichmacher vermischt wird, wobei

25 nach dem Herauslösen des Weichmachers die so erzeugte poröse Struktur ebenfalls mit einer Leitsalzlösung aufgefüllt wird.

Im Gegensatz dazu ist in der erfindungsgemäßen Batterie die Leitsalzlösung im gequollenen Polymeren fixiert. Deutlich sichtbar ist der Unterschied, wenn man

30 die Batterien öffnet. Bei den herkömmlichen Lithium-Batterien tritt die Leitsalzlösung aus, und die feuchten Elektroden lassen sich vom Separator ablösen, es

- 6 -

gibt also keine innige Verbindung zwischen Elektroden und Separator. Bei den erfindungsgemäß hergestellten Batterien bleiben die Elektroden mit dem Polymer-Gel-Elektrolyt verbunden und, da die Leitsalzlösung durch Quellung im Polymeren enthalten (gebunden) ist, kommt es auch nicht zum Austritt von Leitsalzlösung.

Erfindungsgemäß finden im Polymer-Gel-Elektrolyt und in den Elektrodenaktivmassen in der Leitsalzlösung quellfähige Polymere Verwendung. Hierbei können in den drei Batteriekomponenten entweder unterschiedliche Polymere oder das gleiche Polymere Verwendung finden.

Die Quellfähigkeit der Polymeren in der Leitsalzlösung dient dazu, diese Leitsalzlösung durch Quellung im Polymeren aufzunehmen. Im allgemeinen beträgt hierbei in dem gequollenen Polymeren das Gewichtsverhältnis von Polymerem zu Leitsalzlösung 10 - 90 zu 90 - 10, vorzugsweise 30 - 85 zu 70 - 15 und besonders bevorzugt 50 - 80 zu 50 - 20. Bei Unterschreitung der unteren Grenze der Leitsalzlösung wird die ionische Leitfähigkeit des Polymerelektrolyten bei Raumtemperatur zu gering (z.B. weniger als 1 mS/cm), so daß dann eine eingeschränkte Funktion der Batterie vorliegt. Oberhalb der oberen Grenze der Leitsalzlösung ist die mechanische Stabilität des Polymerelektrolyten herabgesetzt, und die Separatorfunktion damit eingeschränkt.

Die Art des verwendeten Polymeren unterliegt an sich keiner besonderen Beschränkung, soweit die angegebene Quellfähigkeit in der Leitsalzlösung gegeben ist. Die spezielle Auswahl richtet sich dann nach weiteren Gesichtspunkten, z.B. der Gewährleistung einer ausreichenden Haftung der Elektrodenaktivmassen auf den Kollektorföhlen und der Batteriekomponenten untereinander. So können z.B. anstelle von Polymeren oder Copolymeren (z.B. Polyvinylpyrrolidon-co-vinylacetat) auch Polymerblends Verwendung finden. Geeignete Beispiele für Polymerblends sind Polyvinylidenfluorid (PVDF) mit Polyacrylnitril (PAN) und, Polyvinylidenfluorid- Hexafluorpropylen (PVDF-HFP) mit Polymethylmethacry-

- 7 -

lat (PMMA). In der Praxis haben sich fluorhaltige Homopolymere, Copolymere oder Polymerblends besonders bewährt. Beispiele hierfür sind Polyvinylidenfluorid (PVDF), Copolymere aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen (VDF-HFP-Copolymere, im Handel unter der Bezeichnung Kynar 2801 erhältlich), Polymerblends aus VDF-HFP-Copolymeren und Polyacrylnitril (PAN), z.B. in einem Mischungsverhältnis PVDF-HFP: PAN von 85:15 Gew.-%, und Polymerblends aus VDF-HFP-Copolymeren und Polymethylmethacrylat (PMMA). Letztere haben sich in der Praxis besonders gut bewährt, weil hiermit auch eine sehr gute Haftung erzielt wird. Vorzugsweise wird hierbei ein Polymerblend aus 40 bis 95 Gew.-% PVDF-HFP und 60 bis 5 Gew.-% PMMA verwendet, wobei die besonders bevorzugten Mischungsverhältnisse 60 bis 85 Gew.-% PVF-HFP und 40 bis 15 Gew.-% PMMA betragen.

Erfindungsgemäß erfolgt die Verarbeitung der Elektrodenaktivmassen und des Polymer-Gel-Elektrolyten bei einer Temperatur, bei der diese Batteriekomponenten thermoplastisch verformbar sind, wobei die geeignete Verformungstemperatur insbesondere von der Art der verwendeten Polymeren abhängt. Die Aufbereitung (Vermischen) der drei Batteriekomponenten kann in allen herkömmlichen beheizbaren Mischagregaten erfolgen, wie Knetter und Extruder. Bevorzugt sind Extruder, da hiermit eine kontinuierliche Produktionsführung möglich ist. Die Mischaggregate verfügen im allgemeinen über Einzugs-, Misch- und Austragszonen, die jeweils seperat beheizt werden können. Nach Maßgabe des Ortes der Zugabe der Ausgangsstoffe erfolgt ihre Vermischung bereits in einer ersten oder einer weiteren Einzugszone oder erst in sich an die Einzugszonen anschließenden Mischzonen. Im allgemeinen werden Temperaturen zwischen 95 und 165°C angewendet, um eine thermoplastische Verarbeitung zu gewährleisten. Der bevorzugte Temperaturbereich hängt hierbei von der Art des quellfähigen Polymeren und der Leitsalzlösung ab. Vorzugsweise werden in den Mischzonen Temperaturen von 100 bis 150°C, und in der Austragszone von 95 bis 110°C verwendet, um ein Verdampfen des Lösungsmittels der Leitsalzlösung zu verhindern. Die Elektrodenaktivmassen werden jeweils über eine Austragsdüse aus dem Mischagregat

ausgebracht. Es ergeben sich mehrere Möglichkeiten der Weiterverarbeitung. Eine Möglichkeit besteht darin, die Elektrodenschichten zunächst einzeln auf Metallfolien (Stromkollektoren) aufzubringen und den Polymer-Gel-Elektrolyt auf eine Trägerfolie zu beschichten. Während des Wickelprozesses werden dann die auf
5 den Metallfolien befindlichen Elektrodenschichten mit dem Polymer-Gel-Elektrolyt zusammengeführt. Bevorzugt ist aber die Verwendung einer Co-Extrusionsdüse, wie in Abb. 1 dargestellt. Dabei werden die Elektrodenschichten sofort mit der Polymer-Gel-Elektrolytschicht zusammengeführt. Auf diesen Verbund werden dann die Metallfolien kaschiert.

10

Die in den drei Batteriekomponenten verwendeten quellfähigen Polymeren müssen nicht zwangsläufig die gleichen sein. In manchen Fällen kann sogar eine spezielle Anpassung der Zusammensetzung der Elektrodenaktivmassen bezüglich der Haftung auf den Stromkollektoren von Vorteil sein. Hingegen sind die Komponenten der Leitsalzlösung vorzugsweise identisch, um Diffusionsprozesse in der
15 Zelle zu vermeiden, die die elektrochemischen Prozesse überlagern könnten.

Geeignete Lösungsmittel für die Leitsalzlösung sind Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), N-
20 Methylpyrrolidon (NMP) oder γ -Butyrolacton (γ -BL), und Gemische hiervon.

Geeignete Lithiumsalze für die Leitsalzlösung sind LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 und LiCF_3SO_3 . LiClO_4 ist aus ökonomischen Gründen bevorzugt.

25 Weitere Einzelheiten zu geeigneten Lösungsmitteln und Leitsalzen sind in dem Standardwerk "Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives" ed. by G.Pistoia, Industrial Chemistry Library Vol. 5, Elsevier Science, Amsterdam 1994 beschrieben.

Als interkalationsfähiges Material der Anodenaktivmasse dienen z.B. Petrolkoks, natürlicher oder synthetischer Graphit (Interkalationsgraphit), oder Gemische hiervon. Interkalationsgraphit ist bevorzugt.

- 5 Zur Erzielung besonders guter elektrochemischer Eigenschaften der Anodenaktivmasse wird die Konzentration der Leitsalzlösung vorzugsweise auf den jeweiligen Interkalationsgraphit abgestimmt. Vorzugsweise werden hierbei 20 bis 250 mg Leitsalzlösung/m² Interkalationsgraphit verwendet.
- 10 Bei dem interkalationsfähigen Übergangsmetalloxid der Kathodenaktivmasse handelt es sich z.B. um LiCoO₂, LiNiO₂ oder LiMn₂O₄. Hierbei ist der Lithium-Mangan-Spinell aus ökonomischen und ökologischen Gründen bevorzugt. Weitere Einzelheiten zu geeigneten interkalationsfähigen Übergangsmetalloxiden sind in dem Standardwerk "Lithium Batteries – New Materials, Developments and
- 15 Perspectives" ed. by G.Pistoia, Industrial Chemistry Library Vol. 5, Elsevier Science, Amsterdam 1994 beschrieben.

Als elektronischer Leitzusatz findet vorzugsweise Leitruß Verwendung; geeignete Produkte sind im Handel erhältlich.

20

- Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß die Komponenten der Lithium-Polymer-Batterie, die Elektroden (Anode und Kathode) und der Polymer-Gel-Elektrolyt, ohne die Verwendung von Trägerlösungsmittel, hergestellt werden können. Der Verzicht auf die ökologisch bedenklichen Lösungsmittel, wie Di-
- 25 methyformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Tetrahydrofuran, reduziert auch entscheidend die Kosten zur Herstellung von Lithium-Polymer-Batterien. Weiterhin entfallen kostenintensive Rückgewinnungs- und Reinigungsanlagen für die Lösungsmittel. Des weiteren ist ein wesentlicher ökonomischer Vorteil des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens für Lithium-Polymer-
- 30 Batterien darin zu sehen, daß bekannte Aggregate der Kunststoffverarbeitung, wie Extruder oder Knetter, verwendet werden können.

Nachfolgend ist die Erfindung an Hand der Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

- Abbildung 1 eine schematische Darstellung des Verfahrens der Erfindung,
5 und
Abbildung 2 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäß herge-
stellten wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterie.

In Abbildung 1 haben die Bezugsziffern folgende Bedeutung:

- 10
1 Interkalationsgraphit
2 Leitsalzlösung
3 Polymeres
4 Übergangsmetalloxid plus Leitzusatz
15 5 Austragsdüse
6 Kaschierwalzen
7 Lithium-Polymer-Zelle
8 Stromkollektoren
9 Stromkollektoren
20 10 Mischer für Anodenaktivmasse
11 Anodenaktivmasse
12 Mischer für den Polymer-Gel-Elektrolyt
13 Polymer-Gel-Elektrolyt
14 Mischer für Kathodenaktivmasse
25 15 Kathodenaktivmasse
16 1.Einzugszone für die Anodenaktivmasse
17 2.Einzugszone für die Anodenaktivmasse
18 1.Einzugszone für den Polymer-Gel-Elektrolyt
19 1.Einzugszone für die Kathodenaktivmasse
30 20 2.Einzugszone für die Kathodenaktivmasse

Das Mischen der einzelnen Bestandteile der Elektrodenmassen erfolgt in kontinuierlich arbeitenden Kunststoffverarbeitungsmaschinen.

Die Herstellung der Anodenaktivmasse (11) erfolgt durch gemeinsame Zugabe
5 der Leitsalzlösung (2) und des Interkalationsgraphites (1) in der 1. Einzugszone
(16) des kontinuierlichen Mischers für die Anodenaktivmasse (10). Die Dosierung
des Polymeren (3) kann optional teilweise oder vollständig in der 1. Einzugszone
(16) oder teilweise oder vollständig in der 2. Einzugszone (17) erfolgen, an der
bereits eine Vormischung der in der 1. Einzugszone (16) dosierten Komponenten
10 stattfand.

Die Herstellung des Polymer-Gel-Elektrolyts (13) erfolgt durch gemeinsames
Dosieren der Leitsalzlösung (2) und des Polymeren (3) in der 1. Einzugszone (18)
des kontinuierlichen Mischers für den Polymer-Gel-Elektrolyt (12). Die Leitsalz-
15 lösung (2) für den Polymer-Gel-Elektrolyt (13) ist identisch mit der für die Ano-
den- und Kathodenaktivmasse (11; 15) verwendeten. Als Polymere können z.B.
Blends (Gemische) aus PVDF-HFP und PMMA, und zwar in den Elektrodenak-
tivmassen und im Polymer-Gel-Elektrolyt (13) auch in unterschiedlichen Verhält-
nissen, eingesetzt werden.

20 Zur Herstellung der Kathodenaktivmasse (15) werden die Leitsalzlösung (2) so-
wie das Gemisch aus Lithium-Mangan-Spinell (interkalationsfähiges Übergangs-
metalloxid) und elektronischem Leitzusatz (4) gemeinsam in der 1. Einzugszone
(19) des kontinuierlichen Mischers für die Kathodenaktivmasse (14) dosiert. Die
25 Zugabe der Polymeren (3) kann optional teilweise oder vollständig in der 1. Ein-
zugszone (19) oder teilweise oder vollständig in der 2. Einzugszone (20) erfolgen,
an der bereits eine Vormischung der in der 1. Einzugszone (19) dosierten Kompo-
nenten stattfand.

30 Die einzelnen Batteriekomponenten Anodenaktivmasse (11), Polymer-Gel-
Elektrolyt (13) und Kathodenaktivmasse (15) werden durch die Austragsdüse (5)

- 12 -

in die entsprechende Form hinsichtlich Breite und Schichtdicke überführt. Im anschließenden Verfahrensschritt werden über Kaschierwalzen (6) die in der Austragsdüse (5) erzeugten Schichten auf die Stromkollektoren (8, 9) laminiert. Bei den Stromkollektoren handelt es sich um eine Kupferfolie oder Kupfernetz (8) bzw. um Aluminiumfolie oder Aluminiumnetz (9). Abschließend erfolgt das Wickeln der Lithium-Polymer-Zelle (7).

In Abb. 2 haben die Bezugsziffern folgende Bedeutung:

- 10 1 - Stromkollektor (Aluminiumfolie)
- 2 - Positive Elektrode, mit
 - Übergangsmetalloxid (Li-Mn-Spinell)
 - elektronischer Leitzusatz (Leitruß)
 - 15 - mit Leitzsalzlösung gequollenes Polymeres
- 3 - Polymer-Gel-Elektrolyt
- 4 - Negative Elektrode, mit
 - Interkalationsgraphit
 - mit Leitsalzlösung gequollenes Polymeres/Polymerblend
- 20 5 - Stromkollektor (Kupferfolie).

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

25

Beispiel 1 zeigt die Herstellung von Elektrodenaktivmassen und des Polymer-Gel-Elektrolyten der unten aufgeführten Zusammensetzung mit kontinuierlichen Mischern gleicher Bauart. Für alle drei Batteriekomponenten wurde jeweils ein kontinuierlich arbeitender Knetter "CONTERNA" der Firma IKA eingesetzt, der mit Zahnradpumpe und Austragsdüse (getrennt beheizbar) ausgerüstet ist. Bei dem

30

- 13 -

Handelsprodukt Kynar 2801 handelt es sich um ein VDF-HFP-Copolymeres, und bei dem Handelsprodukt Plex 6770 um PMMA.

5	<u>Anode</u>	<u>Gew.-%</u>	<u>Elektrolyt</u>	<u>Gew.-%</u>	<u>Kathode</u>	<u>Gew.-%</u>
	Graphit	53			LiMn ₂ O ₄	65
					Leitruß	6,5
	Kynar 2801	6,5	Kynar 2801	21	Kynar 2801	4
	Plex 6770	10	Plex 6770	14	Plex 6770	6
10	LiClO ₄	2,5	LiClO ₄	5,4	LiClO ₄	1,5
	EC	14	EC	29,8	EC	8,5
	γ-BL	14	γ-BL	29,8	γ-BL	8,5

Die Herstellung der Anodenaktivmasse erfolgt durch gemeinsame Zugabe der
 15 Leitsalzlösung (2), des Interkalationsgraphits (1) und der Polymermischung (3) in der Einzugszone (16) des kontinuierlichen Kneters (10).

Die Herstellung des Polymer-Gel-Elektrolyts erfolgt durch gemeinsames Dosieren
 20 der Leitsalzlösung (2) und der Polymeren (3) in der Einzugszone (18) des kontinuierlichen Kneters (12).

Zur Herstellung der Kathodenaktivmasse werden die Leitsalzlösung (2) sowie das
 Gemisch aus Lithium-Mangan-Spinell und elektronischem Leitzusatz (4) und die
 Polymeren (3) gemeinsam in die Einzugszone (19) des kontinuierlichen Kneters
 25 (14) dosiert.

Mittels Zahnradpumpen werden die Elektrodenaktivmassen und der Polymer-Gel-
 Elektrolyt der Austragsdüse und dann den Stromkollektoren (8, 9) zugeführt, wor-
 auf mittels Kaschierwalzen (6) Laminieren und Wickeln zur elektrochemischen
 30 Zelle (7) erfolgt.

Beispiel 2

Gemäß der Zusammensetzung aus Beispiel 1 werden die Elektrodenaktivmassen mit kontinuierlich arbeitenden Ko-Knetern der Firma BUSS hergestellt, während
5 für den Polymer-Gel-Elektrolyten ein Doppelwellenextruder der Firma Collin zum Einsatz kommt.

Die Herstellung der Anodenaktivmasse erfolgt durch gemeinsame Zugabe der Leitsalzlösung (2), des Interkalationsgraphits (1) und der Polymeren (3) in der
10 Einzugszone (16) des BUSS-Ko-Kneters (10).

Die Herstellung des Polymer-Gel-Elektrolyten erfolgt durch gemeinsames Dosieren der Leitsalzlösung (2) und der Polymeren (3) in der Einzugszone (18) des Doppelwellenextruders (12).

15

Zur Herstellung der Kathodenaktivmasse werden die Leitsalzlösung (2) sowie das Gemisch aus Lithium-Mangan-Spinell und elektronischem Leitzusatz (4) und das PMMA (3) gemeinsam in der Einzugszone (19) des BUSS-Ko-Kneters (14) dosiert. Die Zugabe des PVDF-HFP (3) erfolgt an der Einzugszone (20), einer Stelle,
20 le, an der bereits eine Vormischung der in der Einzugszone (19) dosierten Komponenten erfolgt ist.

In der gleichen Verfahrensweise wie im Beispiel 1 wird dann eine elektrochemische Zelle gewickelt.

25

In den Beispielen 1 und 2 ist die Herstellung von Lithium-Polymer-Zellen beschrieben. Diese gewickelten Zellen wurden über die Stirnflächen der Wickel elektrisch kontaktiert und in Edelstahlgehäuse eingeschweißt. Die elektrochemische Charakterisierung der Zellen wurde mit einem Batterietestgerät der Firma
30 Digatron vorgenommen. Die Ladung erfolgte zunächst galvanostatisch mit einem Strom von $0,15 \text{ mA/cm}^2$ bis 4,3 V und anschließend für 2 h potentiostatisch bei

- 15 -

dieser Spannung. Die Entladung der Zellen wurde mit einem Strom von 0,15 mA/cm² bis zur Abschaltspannung von 3,5 V vorgenommen.

Die Zelle aus Beispiel 1 hat eine Nominalkapazität von 15 Ah, eine beschichtete
5 Aktivfläche von 0,75 m² und bei einer Beschichtungsbreite von 15 cm einen Durchmesser von 4,7 cm. Die erste Entladekapazität betrug 14,4 Ah. Das entspricht 96% der nominalen Kapazität.

Die Zelle aus Beispiel 2 hat eine Nominalkapazität von 30 Ah, eine beschichtete
10 Aktivfläche von 1,5 m² und bei einer Beschichtungsbreite von 15 cm einen Durchmesser von 6,6 cm. Die erste Entladekapazität betrug 29,2 Ah. Das entspricht 97% der nominalen Kapazität.

Patentansprüche

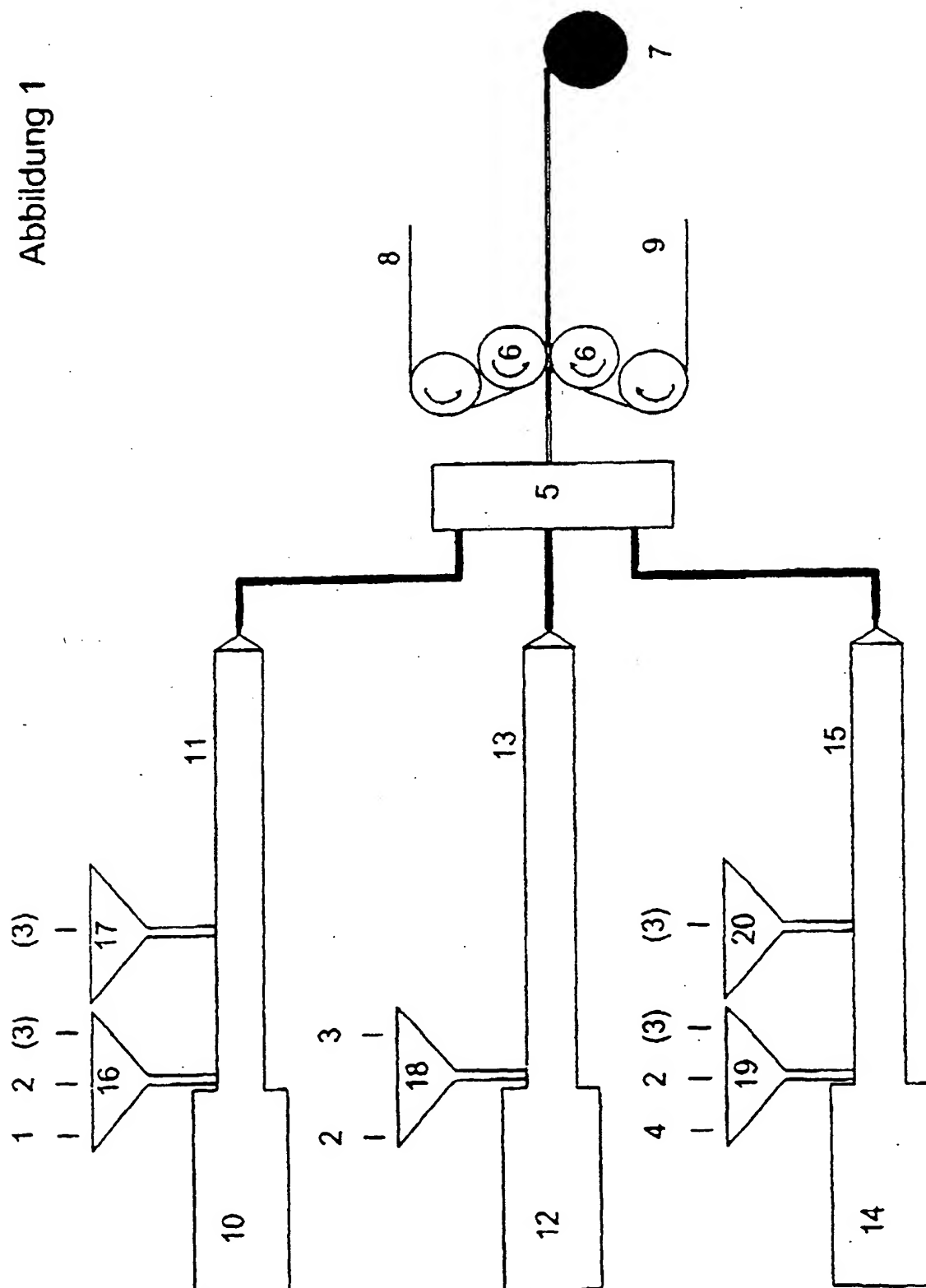
5

1. Verfahren zur trägerlösungsmittelfreien Herstellung von wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien, dadurch gekennzeichnet, daß
 - eine Kathodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Übergangsmetalloxid, eine Leitsalzlösung, einen Leitzusatz und ein
10 in der Leitsalzlösung quellfähiges Polymeres enthält,
 - eine Anodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Material, eine Leitsalzlösung und ein in der Leitsalzlösung quellfähiges Polymeres enthält, und
 - 15 - ein Polymer-Gel-Elektrolyt, der eine Leitsalzlösung und ein in der Leitsalzlösung quellfähiges Polymeres enthält,
durch Vermischen der jeweiligen Komponenten separat hergestellt werden,
 - die drei Massenschichten für die Anode, den Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode dann zusammengeführt und
 - 20 - die Anode, der Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode auf Kollektorfolien laminiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer-Gel-Elektrolyt 20 bis 60 Gew.-% Polymeres und 80 bis 40 Gew.-% Leitsalzlösung enthält.
25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, das in den Elektrodenaktivmassen und im Polymer-Gel-Elektrolyt jeweils das gleiche Polymere enthalten ist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Polymerblend aus 40 bis 95 Gew.-% Poly[vinylidendifluorid-hexafluorpropylen] (PVF-HFP) und 60 bis 5 Gew.-% Polymethylmethacrylat (PMMA) ist.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerblend 60 bis 85 Gew.-% PVF-HFP und 40 bis 15 Gew.-% PMMA enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Leitsalzlösung Ethylencarbonat, Propylencarbonat,
15 Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, N-Methylpyrrolidon oder γ -Butyrolacton, oder ein binäres oder ternäres Gemisch hiervon, dient.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitsalz der Leitsalzlösung ein Lithiumsalz aus der Gruppe LiClO_4 ,
20 LiPF_6 und LiCF_3SO_3 dient.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als interkalationsfähiges Material der Anodenaktivmasse natürlicher oder synthetischer Graphit oder ein Gemisch hiervon dient.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als interkalationsfähiges Übergangsmetalloxid der Kathodenaktivmasse LiCoO_2 , LiNiO_2 oder LiMn_2O_4 dient.

10. Wiederaufladbare Lithium-Polymer-Batterie, gekennzeichnet durch folgenden Aufbau:
- eine Kollektorfolie
 - eine Kathodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Übergangsmetalloxid, einen Leitzusatz und ein in Leitsalzlösung gequollenes Polymeres enthält,
 - ein Polymer-Gel-Elektrolyt aus in Leitsalzlösung gequollenem Polymeren,
 - eine Anodenaktivmasse, die als Aktivkomponente ein interkalationsfähiges Material und ein in Leitsalzlösung gequollenes Polymeres enthält, und
 - eine Kollektorfolie.
11. Lithium-Polymer-Batterie nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch eines oder mehrere Merkmale, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 9 definiert.

Abbildung 1



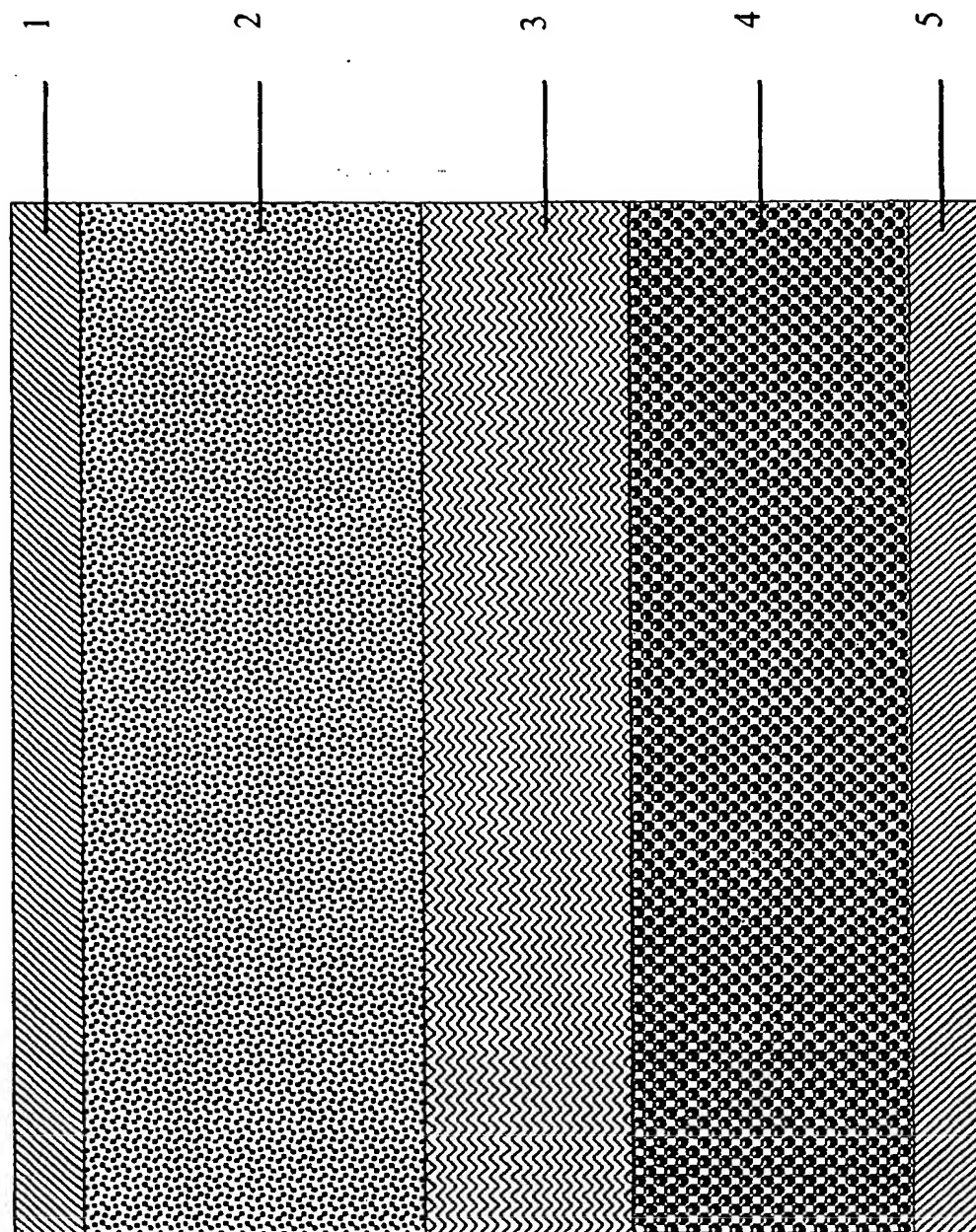


Abbildung 2 Schematisches Abbild der Schichtenfolge einer Lithium-Polymer-Batterie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/04540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 858 119 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12 August 1998 (1998-08-12) column 4, line 3 - line 13 column 4, line 45 - line 54 column 6, line 1 - line 6	10, 11
A	examples 1,2	1, 3, 4, 6-9
X	US 5 296 318 A (GOZDZ ANTONI S ET AL) 22 March 1994 (1994-03-22) cited in the application column 2, line 31 - line 35 column 2, line 56 - column 3, line 5	10, 11
A	examples 1,8	1-3, 6-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2001

Date of mailing of the international search report

30/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/04540

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6 October 2000 (2000-10-06) -& JP 2000 133271 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 12 May 2000 (2000-05-12)	10,11
A	abstract	1,6-9
A	--- US 5 631 103 A (ESCHBACH FLORENCE O ET AL) 20 May 1997 (1997-05-20) column 2, line 35 -column 3, line 50	1,3,6-11
A	--- US 5 456 000 A (TARASCON JEAN-MARIE ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) cited in the application column 4, line 41 -column 5, line 33 examples 7-9	1,6,8-11
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) -& JP 10 172573 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE), 26 June 1998 (1998-06-26) cited in the application abstract -----	1,4,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/04540

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0858119 A	12-08-1998	JP 10261437 A	29-09-1998
US 5296318 A	22-03-1994	CA 2157012 A	15-09-1994
		EP 0699348 A	06-03-1996
		JP 2853096 B	03-02-1999
		JP 8507407 T	06-08-1996
		WO 9420996 A	15-09-1994
		US 5418091 A	23-05-1995
		US 5429891 A	04-07-1995
		US 5456000 A	10-10-1995
		US 5540741 A	30-07-1996
		US 5470357 A	28-11-1995
		US 5607485 A	04-03-1997
		US 5587253 A	24-12-1996
JP 2000133271 A	12-05-2000	NONE	
US 5631103 A	20-05-1997	WO 9813889 A	02-04-1998
US 5456000 A	10-10-1995	US 5460904 A	24-10-1995
		US 5418091 A	23-05-1995
		US 5296318 A	22-03-1994
		CA 2177361 A	08-06-1995
		DE 737369 T	13-02-1997
		EP 0737369 A	16-10-1996
		IL 111559 A	05-04-1998
		JP 2967127 B	25-10-1999
		JP 9500485 T	14-01-1997
		WO 9515589 A	08-06-1995
		US 5478668 A	26-12-1995
		US 5540741 A	30-07-1996
		US 5470357 A	28-11-1995
		US 5587253 A	24-12-1996
		US 5571634 A	05-11-1996
		CA 2168433 A	02-03-1995
		DE 714561 T	24-10-1996
		EP 0714561 A	05-06-1996
		JP 8509100 T	24-09-1996
		WO 9506332 A	02-03-1995
		US 5429891 A	04-07-1995
		US 5607485 A	04-03-1997
		CA 2157012 A	15-09-1994
		EP 0699348 A	06-03-1996
		JP 2853096 B	03-02-1999
		JP 8507407 T	06-08-1996
		WO 9420996 A	15-09-1994
JP 10172573 1 A		NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M10/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ; WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 858 119 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12. August 1998 (1998-08-12) Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 13 Spalte 4, Zeile 45 - Zeile 54 Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 6	10,11
A	Beispiele 1,2	1,3,4, 6-9
X	US 5 296 318 A (GOZDZ ANTONI S ET AL) 22. März 1994 (1994-03-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 35 Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 3, Zeile 5	10,11
A	Beispiele 1,8	1-3,6-9

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamez, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6. Oktober 2000 (2000-10-06) -& JP 2000 133271 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 12. Mai 2000 (2000-05-12)	10,11
A	Zusammenfassung ----	1,6-9
A	US 5 631 103 A (ESCHBACH FLORENCE O ET AL) 20. Mai 1997 (1997-05-20) Spalte 2, Zeile 35 -Spalte 3, Zeile 50 ----	1,3,6-11
A	US 5 456 000 A (TARASCON JEAN-MARIE ET AL) 10. Oktober 1995 (1995-10-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 41 -Spalte 5, Zeile 33 Beispiele 7-9 ----	1,6,8-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30. September 1998 (1998-09-30) -& JP 10 172573 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE), 26. Juni 1998 (1998-06-26) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1,4,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04540

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0858119 A	12-08-1998	JP 10261437 A	29-09-1998
US 5296318 A	22-03-1994	CA 2157012 A	15-09-1994
		EP 0699348 A	06-03-1996
		JP 2853096 B	03-02-1999
		JP 8507407 T	06-08-1996
		WO 9420996 A	15-09-1994
		US 5418091 A	23-05-1995
		US 5429891 A	04-07-1995
		US 5456000 A	10-10-1995
		US 5540741 A	30-07-1996
		US 5470357 A	28-11-1995
		US 5607485 A	04-03-1997
		US 5587253 A	24-12-1996
JP 2000133271 A	12-05-2000	KEINE	
US 5631103 A	20-05-1997	WO 9813889 A	02-04-1998
US 5456000 A	10-10-1995	US 5460904 A	24-10-1995
		US 5418091 A	23-05-1995
		US 5296318 A	22-03-1994
		CA 2177361 A	08-06-1995
		DE 737369 T	13-02-1997
		EP 0737369 A	16-10-1996
		IL 111559 A	05-04-1998
		JP 2967127 B	25-10-1999
		JP 9500485 T	14-01-1997
		WO 9515589 A	08-06-1995
		US 5478668 A	26-12-1995
		US 5540741 A	30-07-1996
		US 5470357 A	28-11-1995
		US 5587253 A	24-12-1996
		US 5571634 A	05-11-1996
		CA 2168433 A	02-03-1995
		DE 714561 T	24-10-1996
		EP 0714561 A	05-06-1996
		JP 8509100 T	24-09-1996
		WO 9506332 A	02-03-1995
		US 5429891 A	04-07-1995
		US 5607485 A	04-03-1997
		CA 2157012 A	15-09-1994
		EP 0699348 A	06-03-1996
		JP 2853096 B	03-02-1999
		JP 8507407 T	06-08-1996
		WO 9420996 A	15-09-1994
JP 10172573 1 A		KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.